

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-136739

(43)Date of publication of application : 13.08.1983

(51)Int.Cl. C22C 28/00
C21D 9/00
C22C 1/02
C22C 19/07
H01F 1/04

(21)Application number : 57-016393

(71)Applicant : MITSUBISHI STEEL MFG CO LTD

(22)Date of filing : 05.02.1982

(72)Inventor : JINNO KIMYUKI
HIGANO SAKAE
NAGAKURA MITSURU
YAMAMOTO HIROSHI

(54) RAPIDLY COOLED MAGNET ALLOY AND ITS MANUFACTURE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To manufacture a magnet alloy with superior magnetic characteristics by spraying a molten alloy having a restricted composition consisting of Sm and Fe or further contg. Co on a rotating body in vacuum or an inert gaseous atmosphere to rapidly cool the alloy.

CONSTITUTION: An alloy consisting of, by weight, 45W92% Sm and 8W55% Fe or further contg. 0.1W47% Co is melted in a crucible made of quartz or the like by high frequency heating or other method, and by applying pressure with Ar or the like, the molten metal is sprayed on a rotating body such as a roll or a disk having 2.5W30m/sec surface speed in vacuum or an atmosphere of an inert gas such as Ar from the bottom molten metal outlet of the crucible to obtain a ribbonlike magnet alloy by rapid cooling. In order to further improve the magnetic characteristics of the resulting magnet alloy, the alloy is heat treated at a relatively low temp. such as 200W600° C for 0.5W7hr in vacuum or an inert gaseous atmosphere preferably in a magnetic field having $\leq 15,000$ Oe.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—136739

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月13日

C 22 C 28/00

6411—4K

C 21 D 9/00

7178—4K

C 22 C 1/02

8019—4K

19/07

7821—4K

H 01 F 1/04

7354—5E

発明の数 4
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ 急冷磁石合金およびその製造方法

① 特 願 昭57—16393

② 出 願 昭57(1982)2月5日

⑦ 発 明 者 神野公行
調布市染地3の1多摩川住宅ト
の6—406⑧ 発 明 者 日向野栄
浦和市三室1237⑦ 発 明 者 永倉充
横浜市緑区長津田町2787⑦ 発 明 者 山元洋
東京都杉並区阿佐谷北2—24—
5⑩ 出 願 人 三菱製鋼株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6
番2号

⑪ 代 理 人 弁理士 小松秀岳

明 細 書

1. 発明の名称

急冷磁石合金およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. サマリウム (Sm) 45～92 wt%、鉄 (Fe)

8～55 wt% から構成され、溶湯から急速に冷
却されてなることを特徴とする急冷磁石合金。

2. サマリウム (Sm) 45～92 wt%、鉄 (Fe)

8～55 wt%、コバルト (Co) 0.1～47 wt
% 以下から構成され、溶湯から急速に冷却され
てなることを特徴とする急冷磁石合金。

3. サマリウム (Sm) 45～92 %、鉄 (Fe)

8～55 wt% よりなる合金溶湯を、表面速度が
2.5～30 m/sec の回転体上に、真空もしくは
は不活性ガス雰囲気中で射出して急冷すること
を特徴とする急冷磁石合金の製造方法。

4. サマリウム (Sm) 45～92 wt%、鉄 (Fe)

8～55 wt%、コバルト (Co) 0.1～47 wt%
よりなる合金溶湯を、表面速度が 2.5～30 m
/sec の回転体上に、真空もしくは不活性ガス雰囲気中で射出して急冷することを特徴とする
急冷磁石合金の製造方法5. 得られる合金を 200～600℃で 0.5～7 時間、
真空もしくは不活性ガス雰囲気中で熱処理する
特許請求の範囲第3項または第4項記載の急冷
磁石合金の製造方法。6. 熱処理を 15000 エルステッド以下の磁界中で
行なう特許請求の範囲第5項記載の急冷磁石合
金の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、急冷硬質磁石合金に関し、さらに
詳細には Sm—Fe、Sm—Fe—Co 系合金
組成から得られる急冷磁石合金とその製造方法
に関するものである。従来、希土類元素を含む希土類磁石合金とし
て SmCo₅、SmCo₇、Sm₂Co₁₇ など
で代表される金属間化合物磁石が知られている。
これらの希土類磁石は磁気特性が優れているた
め、現在広く利用されている。一般に希土類
磁石の製造方法は、優れた磁気特性を得る目的で、

溶解-粉碎-プレス成形-焼結-時効熱処理が必要であり、かつ温度管理が極めて厳密であること、金属間化合物であるため脆く機械加工性が極めて悪いなどの欠点を有している。

本発明は、この点を改善すべくなされたもので、 Sm 45~92 wt%、 Fe 8~55 wt%あるいは Sm 45~92 wt%、 Fe 8~55 wt%、 Co 0.1~47 wt%から構成され、溶湯から急速に冷却されてなることを特徴とする急冷磁石合金およびこれらの製造方法である。

本発明の急冷磁石合金は従来の希土類磁石合金とは成分および金組的に全く異なり、その得られる合金は、 $\text{Sm} + \text{SmFe}_2$ 、 SmFe_2 、 $\text{SmFe}_2 + \text{SmFe}_3$ 、 $\text{Sm} + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ で示されるいずれかの金属間化合物あるいは金属+金属間化合物の2相混合物からなる。その急冷磁石合金の磁気特性を改善するための熱処理も、従来の希土類コバルト系焼結磁石のような高温での熱処理を必要とせず、600

- 3 -

磁石として利用することは磁気特性あるいはコスト面からほとんど希望がもてない。それを本発明では急冷処理によって、磁気特性のすぐれたものとなし得るのである。

つぎに本発明の特許請求の範囲についてその限定理由を述べる。

先ず $\text{Sm}-\text{Fe}$ 合金において希土類元素 Sm の量が45 wt%未満の場合此値が1000(Oe)以下になる。また、 Sm の量が92 wt%を超えた場合にも此値が極端に低下することおよび希土類元素の量が著しく多いため、工業的に製造する際、雰囲気の問題あるいは良質なリボン状の急冷磁石合金が得にくいなどの欠点がある。

Fe の場合は、8 wt%未満あるいは55 wt%を超えたものの此および飽和磁化の値が低下し、優れた磁気特性を有する急冷磁石合金が得られない欠点を有する。 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{Co}$ 合金の場合は、 Fe の下限量が8 wt%となり、それ未満では此および飽和磁化の値が低下し、優れた磁気特性を有する急冷磁石合金が得られない。

- 5 -

以下に熱処理で優れた磁気特性の磁石合金を得ることを特徴とするものである。

このことは次の試験によって明らかである。

すなわち、 $\text{Sm}-\text{Fe}$ 、 $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{Co}$ 系の各種の合金を高周波溶解あるいはアーク溶解で得た。この合金は多結晶合金であり、粉末X線回折法により化合物の同定を実施すると、これらの合金は Sm 、 SmFe_2 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$ 、 SmFe_3 、 $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ で示される単独元素と金属間化合物、2種類の金属間化合物、単独の金属間化合物からなる合金として同定される。これらの合金の磁気特性を室温で試料振動型磁力計により測定すると、保磁力(此)は350(Oe)程度、印加磁場15 K(Oe)時の磁化(σ_H)は約40~50(emu/g)程度である。また、この塊状多結晶合金は、磁気特性の改善の目的により階段昇・降温あるいは一定温度で、ある時間保持する方法の組み合わせなどの熱処理方法を実施した場合でも此および σ_H 値の改善は極めて小さく、希土類

- 4 -

Co は、47 wt%を超えると急冷磁石合金の此値が極めて低くなる。

本発明の急冷磁石合金の製造方法は、一般に非品質磁性材料の製造に使用されている金属製の回転体の表面に溶湯を射出し、リボン状試料を得る液体急冷法を採用している。液体急冷法では、構成元素の原料あるいは合金を石英、酸化物あるいは高融点金属性のルツボに装入し、これを高周波あるいは抵抗加熱溶解後、ルツボ下部部に設けられた溶湯出口部から Ar ガス射出圧0.1~1 kg/cm^2 で金属性の回転体表面に射出急冷し、リボン状の磁石合金を得るものである。

これら溶解・射出作業は希土類元素の酸化を防止する目的で、全て Ar あるいは窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中で実施しなければならない。溶湯急冷用の回転体の材質は Cu 、 Fe およびその Cr メッキ、ステンレスなどの耐熱、耐酸性の合金あるいはセラミックス製が利用でき、さらに伝熱性およびぬれ性などを考慮し、

- 6 -

回転体表面に異種金属あるいはセラミックの表面処理を有するものが良い。回転体の形状はロール、円板などであり、又円筒の内面に溶湯を射出するようにしてもよい。

本発明の急冷磁石合金は、高速回転体例えば回転ロール表面上での冷却速度により得られる磁石合金の磁気特性が大幅に変化する。優れた磁気特性を有する磁石合金を得るためには、回転体の表面速度が $2.5 \sim 30 \text{ m/sec}$ を有する必要がある。この回転体の表面速度とは例えば回転ロールの場合、ロールの円周×回転数($r \cdot n$)で規定されるものである。回転ロール表面速度が $2.5 \sim 30 \text{ m/sec}$ で得られるリボン状磁石合金のリボン厚さは $10 \sim$ 数百 μm 程度であるが、回転体の表面速度が 30 m/sec を超えると極端にリボンの厚さが薄くなり良質な連続した長尺のリボンが得にくくなる。これらの製造方法から、得られる急冷磁石合金は薄帯であるから、粉板状の硬質磁性材料の用途には、焼結磁石を切断して作る方法と比較して製

- 7 -

15 m/sec に調整すれば良いから製造が容易となる。この急冷磁石合金を粉末X線回折した結果、非晶質材料で一般に認められるような完全なハローパターンを示さず、回転ロール表面速度に依存した回折ピーク強度が現われる。加速電圧 50 KV 、フィラメント電流 160 mA の $\text{Cu K}\alpha$ の条件で測定したところ、表面速度が約 22 m/sec のものはハローパターン上に極めて小さいピーク強度を示す回折線が観察されている。

また、極端に表面速度の小さい約 4 m/sec のものについては、 22 m/sec のものと比較して大きなピーク強度を示し、かつ回折線の現われる頻度も多くなる。このX線回折線のピーク強度およびその頻度は、本発明急冷磁石合金の磁性が回転ロール表面速度に依存することを示しており、表面速度の大きな場合に非晶質的な性質を示す合金が、また表面速度の小さい場合には結晶性の合金が支配的になることを知った。回折線から物質の同定を試みたところ、約

- 9 -

造面での工程数の大幅な簡略化の他に機械加工および切断のみで製品化が計れるのでコスト面でも有利である。又、高温での熱処理を必要とせずに磁気特性を改善することができるのでこの点でも有利である。

以下に本発明の詳細を実施例により説明する。

実施例 1

$\text{S} 68.78 \%$ 、 $\text{Fe} 31.22 \%$ の成分のインゴットを上述した回転ロール法(高周波加熱した溶湯を Ar ガス 0.4 kg/cm^2 で Cu ロール上に射出)で得た急冷磁石合金の磁気特性を第1図に示す。急冷したままの合金の磁性は、回転ロール表面速度に依存し、表面速度が約 8 m/sec の場合に此が最大となり約 $2100 (\text{Oe})$ を示す。図からこの急冷したままの状態での磁石合金の磁気特性は、回転ロール表面速度が約 8 m/sec よりも小さい場合、此は急激に低下することが判った。しかし 8 m/sec 以上の表面速度での此の変化はゆるやかであり約 $8 \sim$

- 8 -

22 m/sec のものは不明瞭であった。しかし此が最大となる約 8 m/sec のものは、 $\text{S} \text{Fe}_2$ および極めて小さいピーク強度を示す S と思われる物質が同定された。表面速度が約 4 m/sec のものは S と SFe_2 の回折線が同程度の頻度で現われており、 $\text{S} + \text{SFe}_2$ の2相混合物であると推測された。このことより本発明の急冷磁石合金は、金属間化合物 SFe_2 が優れた磁気特性を生じさせる主たる要因であると思われる。ところで、 $\text{S}-\text{Fe}$ 系二元合金において金属間化合物としては、 SFe_2 、 SFe_3 、 SFe_4 、 S_2Fe_7 の存在が知られている。これらの金属間化合物は磁氣的に優れた材料ではあるが、通常の製造手段では此が約 $350 (\text{Oe})$ 以下であり、実用磁石とはなり得ていなかった。また S は空磁で非磁性であることも公知である。

しかし、本発明の製造方法で得られる $\text{S} 68.78 \%$ 、 $\text{Fe} 31.22 \%$ の成分の急冷磁石合金は図から認められるように $2000 (\text{Oe})$ 以上の

- 10 -

此を有するのに対して同成分の塊状結晶の此は
1/10の200(Oe)程度しか示さない。

実施例2

S₈₁ 63.90%、Fe 28.56%、Co 7.52%の成分の合金を実施例1と同じ方法で作成した急冷磁石合金の磁気特性を第2図に示す。この合金の此は、回転ロール表面速度が約16m/secで最高となり、その値は約2200(Oe)である。この急冷磁石合金によって粉末X線回折を試みたところ、前記したS₈₁ 68.78%、Fe 31.22%のものと回折パターンは類似している。これはFe-Co系合金が全率固溶体であることから類推できる。表面速度が約8m/secの急冷磁石合金は、S₈₁(Fe、Co)₂と極めてピーク強度の弱いS₈₁と思われ、Coは検出されなかった。また同成分の塊状合金の室温での此は210(Oe)である。本発明の製造方法によれば、此は2200(Oe)となり、この合金に対しても約10倍の優れた此を示す急冷磁石合金を得ることが判った。

- 11 -

実施例4

次に金属間化合物S₈₁Fe₂付近の成分についての実験例を示す。S₈₁ 39.96%、Fe 47.50%、Co 12.53%の成分の急冷磁石合金は、回転ロール表面速度が約24m/secのばあい、此は約1900(Oe)である。同成分の多結晶合金の此は約200(Oe)であり、本発明では優れた此を有する急冷磁石合金を製造することが可能である。

実施例5

S₈₁-Fe系合金の場合について同様の実験を行ない、その結果を表1、第3図に示す。表1では合金の組成式S₈₁H₂Fe_x、0.4 ≤ x ≤ 0.6を用いその成分を示している。

- 13 -

実施例3

本発明のS₈₁-Fe-Co系合金についてS₈₁(Fe、Co)₂からS₈₁(Fe、Co)₃の間の成分についての実験例を示す。S₈₁ 53.30%、Fe 36.95%、Co 9.75%のインゴットは、S₈₁(Fe、Co)₂+S₈₁(Fe、Co)₃の2相混合物からなり、この合金の室温での此は約250(Oe)である。この合金に対して本発明の製造方法で急冷磁石合金を作成したところ、回転ロール表面速度が約24、16、8、4m/secの場合、此はそれぞれ2000、1500、1600、1850(Oe)であった。表面速度が約4m/secの粉末X線回折の結果、多結晶のものと比較するといずれの回折線もその強度は極めて小さいが、それらの内容はS₈₁(Fe、Co)₂とS₈₁(Fe、Co)₃と思われる物質と推測された。これによりS₈₁(Fe、Co)₂からS₈₁(Fe、Co)₃の間の成分についても本発明では優れた此を有する急冷磁石合金を製造することが可能である。

- 12 -

表 1

No	X	S ₈₁ H ₂ Fe _x	S ₈₁ (%)	Fe(%)
1	0.6	S ₈₁ H ₂ Fe _{0.6}	64.22	35.78
2	0.55	S ₈₁ H ₂ Fe _{0.55}	68.78	31.22
3	0.5	S ₈₁ H ₂ Fe _{0.5}	72.92	27.08
4	0.4	S ₈₁ H ₂ Fe _{0.4}	80.15	19.85

第3図は回転ロール表面速度が約24m/secの場合である。図から急冷磁石合金の磁気特性のうち此は約1000~2000(Oe)、σ_{mx}は約10~40(emu/g)である。なお同成分の多結晶合金の此は約200~300(Oe)である。

実施例6

S₈₁-Fe-Co系合金についてその組成式および成分を表2、表3に示す。表2はS₈₁H₂(Fe_{1-x}Co_x)₂、0.2 ≤ x ≤ 1.0で示されるものであり、表3はS₈₁H₂(Fe_{0.2}Co_{0.8})_x、0.2 ≤ x ≤ 0.8で示した。製造条件は実施例1の場合と同様であるが、回転ロールは鉄製

- 14 -

のものを使用した。

表 2

Å	Y	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{1-Y}\text{Co}_Y)_{0.55}$	Sm (g)	Fe (g)	Co (g)
5	0.2	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.55}$	68.54	24.89	6.56
6	0.3	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3})_{0.55}$	68.42	21.74	9.83
7	0.5	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.55}$	68.16	15.48	16.34
8	0.6	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6})_{0.55}$	68.07	12.36	19.56
9	0.8	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8})_{0.55}$	67.84	6.16	26.00
10	0.9	$\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{0.1}\text{Co}_{0.9})_{0.55}$	67.72	3.07	29.20
11	1.0	$\text{Sm}_{0.45}\text{Co}_{0.55}$	67.60	—	32.40

表 3

Å	X	$\text{Sm}_{1-X}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_X$	Sm (g)	Fe (g)	Co (g)
12	0.8	$\text{Sm}_{0.2}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.8}$	39.96	47.50	12.53
13	0.7	$\text{Sm}_{0.3}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.7}$	53.30	36.95	9.75
14	0.6	$\text{Sm}_{0.4}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.6}$	63.97	28.51	7.52
15	0.5	$\text{Sm}_{0.5}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.5}$	72.70	21.60	5.70
16	0.4	$\text{Sm}_{0.6}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.4}$	79.98	15.84	4.18
17	0.2	$\text{Sm}_{0.8}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_{0.2}$	91.41	6.79	1.79

- 15 -

第4図は $\text{Sm}_{0.45}(\text{Fe}_{1-Y}\text{Co}_Y)_{0.55}$ の組成式で示される急冷磁石合金の磁気特性について回転ロール表面速度が16 m/secの場合について示している。図からYの値が大きくなるにつれ、つまりCoの含有量が増すに伴い μ および σ_{EK} 値は徐々に低下する。なお同成分の多結晶のもの μ は約250~350(Oe)、 σ_{EK} は約10~40(emu/g)である。

第5図は $\text{Sm}_{1-X}(\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_X$ の組成式で示されるものについての急冷磁石合金の磁気特性を示している。回転ロール表面速度は約16 m/secである。図から μ が最大となるX値は約0.5であり、この場合 μ は約2600(Oe)、 σ_{EK} は約52(emu/g)である。この系で優れた磁気特性を有する急冷磁石合金を製造するために、Xは0.2≦X≦0.8の範囲が必要である。なお同成分の多結晶のもの μ は約200~300(Oe)、 σ_{EK} は約10~60(emu/g)である。

以上のように本発明によれば多結晶のもの μ が約200~350(Oe)である合金に対して

- 17 -

μ が、約2600(Oe)の値を有する急冷磁石合金を製造することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は回転ロール表面速度と μ の関係を示すグラフである。第3図~第5図は組成と μ および σ_{EK} 値との関係を示すグラフである。

特許出願人 三菱製鋼株式会社
代理人 弁理士 小松秀岳

- 18 -

図 1

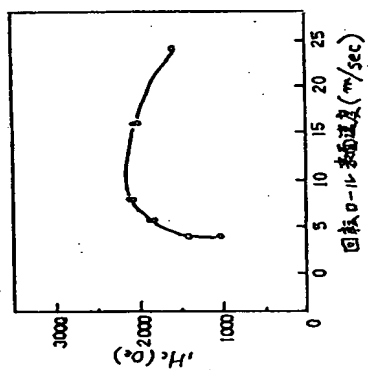


図 2

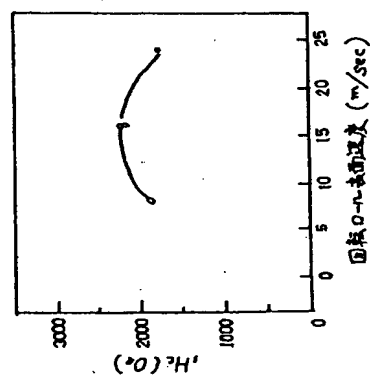


図 3

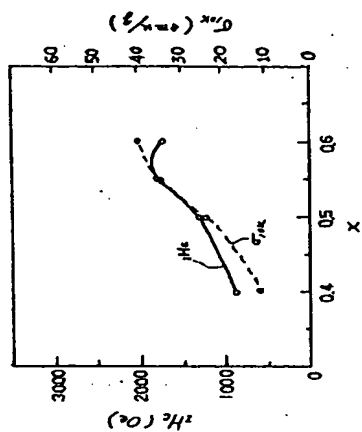
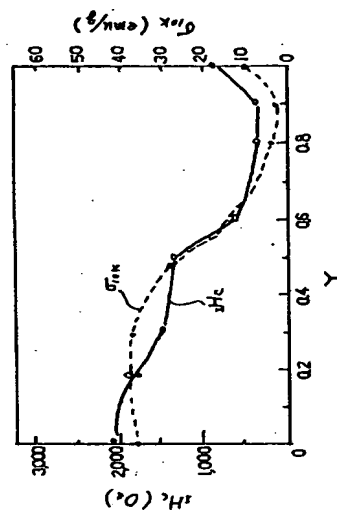


図 4



才 5 図

